

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

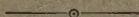
(*Mention Sciences*)

PAR

Pierre LOCUTY

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences



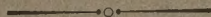
1^{re} THÈSE :

**Contribution à l'étude du Système ternaire
Sulfate d'ammonium. — Acide sulfurique. — Eau**

2^e THÈSE :

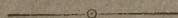
Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Octobre 1934, devant la Commission d'examen



MM. TRAVERS. *Président.*

VAVON. {
LAFFITTE { *Examineurs.*



NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1934

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(*Mention Sciences*)

PAR

Pierre LOCUTY

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE :

**Contribution à l'étude du Système ternaire
Sulfate d'ammonium. — Acide sulfurique. — Eau**

2^e THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Octobre 1934, devant la Commission d'examen

MM. TRAVERS. *Président.*

VAVON.
LAFFITTE } *Examineurs.*

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1934

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyens honoraires: MM. PETIT, LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON, PETIT, CROZE.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FEREE, DELATOUR, RICHARD

Professeurs:

MM. CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION.	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT.	Chimie.
LONGCHAMBON. .	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL

Analyse supérieure.

Secrétaire: M. BERTRAND



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître

Monsieur Paul LAFFITTE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux.

INTRODUCTION (*)

La récupération de l'ammoniac dans les cokeries se fait généralement sous forme de sulfate d'ammonium, ce sel trouvant un débouché facile comme engrais.

Pour cet usage, il est de première importance que le sel produit soit neutre. L'absorption de l'ammoniac contenu dans le gaz se fait par barbotage dans de l'acide sulfurique dont la concentration varie en fonction du temps; la température de la solution sulfurique est de l'ordre de 75°.

Périodiquement, le sulfate déposé dans l'appareil (saturateur) est recueilli et centrifugé afin d'éliminer le plus possible les eaux-mères acides; puis il est lavé à l'eau et enfin neutralisé avec des corps dont la nature varie avec les usines.

Aux cokeries de Neuves-Maisons (Meurthe-et-Moselle), la neutralisation s'effectue au moyen de solutions ammoniacales.

On obtient ainsi un produit non acide à une condition: c'est que le sel sortant du saturateur soit du sulfate neutre $\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$.

En effet, l'acidité du sulfate après essorage centrifuge peut être due à deux causes:

a) Présence d'eaux-mères acides.

b) Se superposant à la première cause: présence d'acide sulfurique combiné au sulfate neutre sous forme de $[3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)^2, \text{SO}_4\text{H}^2]$ ou de cristaux mixtes entre ce sel et le sulfate neutre.

(*) Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références placées à la fin du volume.

La première cause s'élimine facilement par clairçage et neutralisation à l'eau ammoniacale.

Si l'on se trouve en présence d'acide sulfurique combiné, ni le lavage à l'eau, ni la neutralisation, ne permettront d'atteindre les molécules d'acide se trouvant à l'intérieur des cristaux. On aura donc un sel acide inutilisable comme engrais.

Le succès final de l'opération (obtention d'un sel neutre) est donc conditionné par la nature du sel déposé dans le saturateur.

Seule l'étude méthodique du système ternaire: acide sulfurique, sulfate d'ammonium, eau, permet de préciser les conditions nécessaires et suffisantes pour déposer un sel neutre dans le saturateur.

Cette étude a été faite à 30° par G. VAN DORP (1) qui signale comme sels caractérisés le long de cette isotherme:

$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$, $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, et également des cristaux mixtes entre $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

A 25°, J. D'ANS (2) poussant ses recherches jusque dans la région des oléums donne comme sels existants: $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$, $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, $[\text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$, $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$, $[\text{SO}^4\text{NH}^4\text{H}, \text{SO}^3]$.

KENDALL et LANDON (3) étudiant le binaire $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ mettent en évidence les sels acides: $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$, $[\text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$ et un sel auquel ils attribuent la formule $[2 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ suivi d'un ?

Nous pensons qu'il s'agit plutôt du sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Ces auteurs ont uniquement déterminé dans le binaire, le liquidus. Ils obtiennent la formule des sels déposés par la position des maximums de la courbe.

La formule est obtenue sans ambiguïté pour $\text{SO}^4\text{H}\text{NH}^4$ et $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$, dont les courbes de dépôts présentent un maximum net. Mais le sel $[2 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ donne avec $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ un point de transition. La formule ne peut donc en être connue avec certitude si on ne détermine pas le solidus.

JÆNECKE (4) étudiant également le binaire $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ ne donne comme sel acide, que le bisulfate $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Dans le saturateur d'une cokerie, la température étant de l'ordre de 75° ; pour connaître les conditions de dépôt du sulfate neutre, il était donc nécessaire de poursuivre l'étude du ternaire aux températures supérieures à 30° . C'est l'objet de ce travail.

Les résultats que nous avons obtenus à 50° différant notablement de ceux obtenus à 30° par VAN DORP, nous avons repris complètement le système entre 10° et 90° .

Le présent mémoire rapportant l'ensemble de nos résultats est divisé en neuf chapitres:

Dans le chapitre I, nous décrivons l'appareillage et les méthodes employées.

Les chapitres II, III, IV, V et VI sont consacrés aux résultats obtenus aux températures de 10° , 30° , 50° , 70° et 90° .

Dans le chapitre VII, nous étudions la représentation d'ensemble de notre diagramme.

Dans le chapitre VIII, nous comparons notre sys-

tème ternaire aux systèmes analogues $\text{SO}^4 \text{K}^2 (\text{Na}^2) - \text{SO}^4 \text{H}^2 - \text{H}^2 \text{O}$.

Le chapitre IX renferme les différentes applications qu'on peut tirer des résultats que nous avons obtenus.

Enfin dans nos conclusions nous résumons rapidement notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur LAFFITTE sous la direction duquel ce travail a été effectué, de sa bienveillance et des conseils éclairés qu'il ne s'est pas lassé de nous prodiguer.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à M. le Professeur TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy pour l'aide matérielle importante et les facilités accordées pour l'exécution de ce travail, et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur VAVON pour avoir accepté de faire partie de notre commission d'examen.

Nous prions M. le Professeur LONGCHAMBON et Mlle BESSON d'accepter nos remerciements pour l'examen des cristaux que nous leur avons confiés.

Nous remercions M. PEILLON, Ingénieur aux Cokeries de Neuves-Maisons, qui s'est mis à notre disposition pour les essais que nous avons faits aux Cokeries de Neuves-Maisons.

Nous remercions également nos camarades PATRY, ELCHARDUS, BLONDEL, GRANDADAM et BRETON pour les multiples services rendus au laboratoire; M. GOLDSZTAUB du laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris, pour l'étude aux rayons X des sels que nous lui avons envoyés.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE ET MÉTHODES EMPLOYÉES

Pour nos recherches, nous avons utilisé la méthode thermostatique qui consiste à maintenir à une température aussi constante que possible, le mélange agité de sel et de solution pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, puis à prélever et à analyser la solution d'une part, le solide d'autre part. Nous reviendrons plus loin sur les différentes méthodes employées pour déterminer la constitution de la phase solide en équilibre avec la solution.

1° Thermostats et appareils de prélèvement

Nous avons utilisé deux thermostats d'une capacité d'environ 45 litres chacun, pleins d'eau, calorifugés par une épaisse couche de feutre (fig. 1).

Dans chaque cuve, cylindrique, la température était constante à 0°05 près.

Une vigoureuse agitation obtenue au moyen d'une hélice placée dans chaque thermostat et tournant à 120 tours/minutes, permettait d'avoir la même température en chaque point de l'enceinte.

Pour les températures supérieures à 50° , l'eau de la cuve était recouverte d'une couche de paraffine, afin de réduire le plus possible l'évaporation. Le niveau de cette eau était maintenu constant par un système à trop-plein.

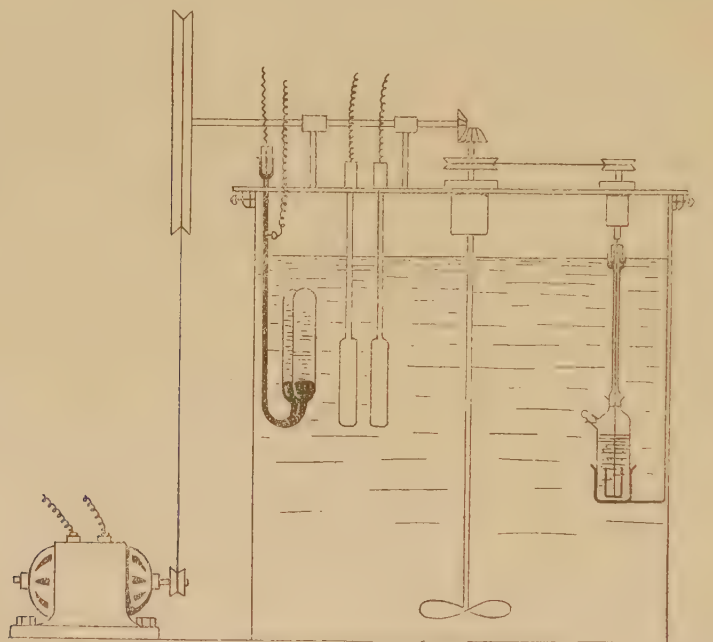


Fig. 1

La source froide qui, pour les températures supérieures à 25° était l'atmosphère, était constituée, pour la température de 10° , par un serpentín plat en cuivre d'une longueur suffisante placé dans le fond d'un cryos-

tat et parcouru par un courant d'eau constant refroidi à 0°.

Pour régler la température d'un bain à une valeur déterminée:

a) *Au-dessus de 30°.*

Deux chauffe-eau de 500 watts étaient plongés dans la cuve. L'un toujours en circuit apportant une quantité de chaleur telle que, avec ce seul chauffe-eau, la température de l'eau se stabilise à quelques degrés en dessous de la température normale de marche.

Le deuxième chauffe-eau apportait la chaleur nécessaire pour faire monter la température très lentement (0°1, par minute environ). La température voulue était maintenue à sa valeur par un régulateur au toluène-mercure, actionnant des relais, lesquels coupaient ou rétablissaient le courant dans le deuxième chauffe-eau. Un rhéostat placé dans le circuit de chaque chauffe-eau permettait de faire varier la quantité de chaleur apportée. (Voir schéma de montage figure 2.)

Dans le régulateur la rupture du courant se fait à la partie supérieure entre une tige de nickel et la surface du mercure. Le nickel est préférable au platine, car ce dernier métal contrairement au nickel est mouillé par le mercure.

La fréquence des interruptions étant assez grande (10 à 12 fois par heure), le voltage et l'intensité du courant traversant le régulateur doivent être aussi faibles que possible, sinon la surface du mercure se salit très vite, à cause de l'étincelle jaillissant à chaque rupture.

La force de cette étincelle est encore diminuée par un condensateur de $1\ \mu\text{f.}$ placé aux bornes du régulateur.

Dans notre cas le courant employé avait une intensité de $0\text{ A. }02$ sous une différence de potentiel de $1\text{ v. }2$. (1 élément d'accumulateur au Cd-Ni.)

Mais cette faible intensité nous a obligé d'utiliser

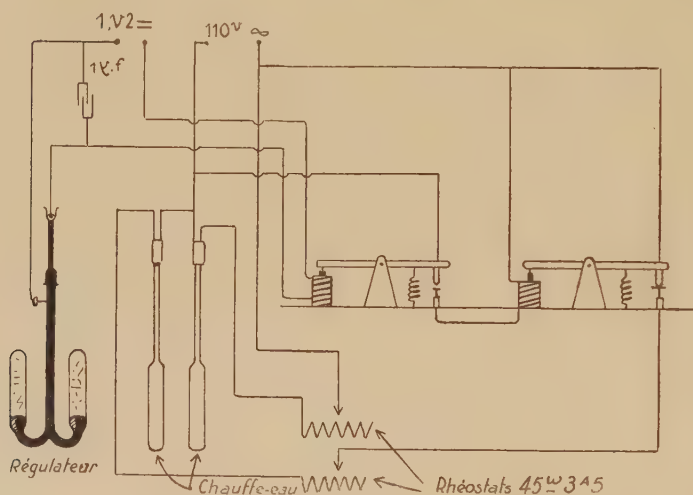


Fig. 2

deux relais, le premier actionné par le régulateur, et actionnant un deuxième fonctionnant sous 110 v. C'est seulement ce deuxième relai qui coupait ou rétablissait le courant dans le chauffe-eau.

Pour les considérations théoriques sur les thermostats et régulateurs on pourra se reporter à la thèse A. LALANDE, Paris (1934).

b) A 30° et au-dessous.

Un seul chauffe-eau avec rhéostat, dans lequel le courant était interrompu et rétabli par l'intermédiaire d'un régulateur et de relais comme précédemment suffisait à maintenir la température à la valeur désirée.

L'appareillage mécanique et électrique a été construit par M. Barrère, à Nancy.

Chaque thermostat pouvait contenir trois flacons ren-

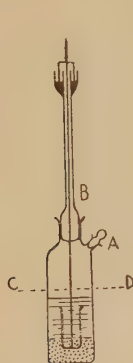


Fig. 3



Fig. 4

fermant les essais à étudier. Ces flacons construits sur demande par la maison « Pyrex » étaient du modèle ci-contre (fig. 3). Ils étaient maintenus dans les thermostats par des supports à griffes orientables dans les deux plans vertical et horizontal (fig. 4).

Les thermomètres qui nous servaient à prendre la température de l'eau des thermostats avaient été étalonnés en prenant comme repère le point de transition entre SO^4Na^2 , $10 \text{ H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ suivant la technique

de RICHARDS (5). Ce point est à la température de $32^{\circ}383$. Pour être certain d'atteindre l'équilibre, les essais étaient maintenus huit jours à la température désirée. L'expérience nous a, en effet, montré que ce laps de temps était généralement suffisant. La pureté des corps

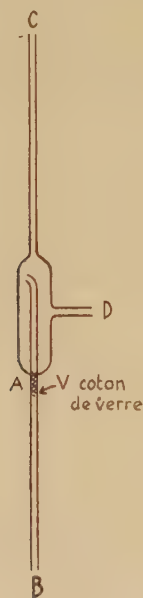


Fig. 5

employés, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et SO^4H^2 , a été soigneusement contrôlée. A plusieurs reprises nous avons été obligés de purifier le sulfate d'ammonium par cristallisation, car il renfermait du sulfate de plomb.

Pour prélever la phase liquide, nous nous servions d'une pipette spéciale en « Pyrex » (fig. 5). Le tube

effilé, soudé à l'intérieur de la pipette, empêche le liquide de redescendre quand on cesse d'aspirer. Son extrémité recourbée dirige le liquide aspiré contre la paroi interne de la pipette ce qui évite une remontée de solution dans la tubulure supérieure. Un tampon de coton de verre V empêche le prélèvement de cristaux qui viendraient souiller la solution.

Pour les opérations effectuées à 30° et au-dessus, la pipette, calorifugée soigneusement par du fil d'amiante,



Fig. 6

était préalablement chauffée à quelques degrés au-dessus de la température de la solution à prélever, ceci afin d'éviter que le liquide en se refroidissant dans la pipette, laisse déposer des cristaux, qui fausseraient les résultats.

Pour prélever la phase solide, mouillée de liquide (*reste*), nous utilisons l'appareil représenté par la figure 6 également chauffé à quelques degrés au-dessus de la température de l'essai.

2^o Marche d'une opération

Le support à griffes soutenant le flacon renfermant l'essai est soulevé de façon que le niveau de l'eau dans le thermostat arrive à la hauteur CD (fig. 3). Nous débouchons ensuite l'ouverture A, par cette ouverture nous introduisons la partie AB de la pipette, un doigt fermant la tubulure D (fig. 5) et par C nous aspirons la solution. Par l'intermédiaire du tube D, la pipette est vidée de son contenu dans un vase taré lequel est immédiatement fermé pour éviter toute évaporation.

Pour prélever la phase solide, nous opérons de la manière suivante: sur l'extrémité B de l'appareil (fig. 6) (relié par C à une trompe à eau en fonctionnement) est fixé par l'intermédiaire d'un anneau de caoutchouc un petit creuset de GOOCH cylindrique. Le robinet A étant fermé, l'ensemble est plongé par l'ouverture B du flacon (fig. 3) dans le mélange de cristaux et de solution. On ouvre ensuite A et les cristaux viennent remplir le creuset de GOOCH qui, séparé rapidement de l'appareil est placé aussitôt dans un vase taré.

Les deux prélèvements (solide et liquide) sont ensuite pesés et analysés.

3^o Détermination de la composition de la phase solide

La détermination de la phase solide en équilibre avec la solution pouvait se faire par trois méthodes:

a) *Méthode des restes de SCHREINEMACKERS* (6) :

Cette méthode classique est basée sur le fait que dans un diagramme ternaire, la droite joignant le point représentatif de la solution au point représentant la composition du reste (solide mouillé de liquide) passe par le point qui donne la composition du solide pur en équilibre avec la solution.

C'est cette méthode que nous avons employée pour la détermination de la plus grande partie de notre diagramme.

b) Méthode des ensembles (7) :

Pour constituer le mélange à étudier, on pèse avec précision chaque corps en faisant partie, ce qui donne la composition de l'*ensemble*. Quand l'équilibre est atteint, on ne prélève que la solution. La droite joignant le point solution au point ensemble passe par la composition représentant le sel en équilibre dans le mélange.

Nous avons utilisé cette méthode dans certains de nos essais où il nous était impossible de prélever le reste. Mais nous avons dû tourner une difficulté. En effet, cette méthode pour être appliquée, demande que chaque corps entrant dans la composition du mélange puisse être pesé à l'état pur ou tout au moins dans un état défini. Or dans notre cas, cela est impossible pour l'acide sulfurique. Pour obvier à cette difficulté, nous faisons le mélange eau, sulfate d'ammonium, acide sulfurique, ayant approximativement la composition voulue. Ce mélange était ensuite chauffé jusqu'à obtention d'une solution homogène. On opérait alors un prélèvement de 10 cm³, qui analysé nous donnait la compo-

sition de l'ensemble. Le flacon renfermant le mélange était alors placé dans le thermostat jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. A ce moment il suffisait de prélever la solution et de l'analyser.

c) Analyse directe de la phase solide.

Cette méthode consiste à essorer rapidement les cristaux en équilibre avec la solution, les sécher et les analyser. On n'a ainsi qu'une idée approximative de la composition du solide pur, car par essorage il est impossible d'éliminer tout le liquide. De plus si on opère à température relativement haute, 90° par exemple, il se produit pendant l'essorage un refroidissement accompagné d'une cristallisation de la solution, cristallisation pouvant modifier la composition des cristaux primitifs et fausser les résultats.

En certains points de notre diagramme, le solide se présentait sous forme de très petits cristaux et le liquide était sirupeux. Il nous était absolument impossible d'essorer. Dans ce cas cette méthode ne pouvait donc rien nous donner, pas plus d'ailleurs que la méthode des restes. Seule la méthode des ensembles donnait des résultats.

BABAEVA (8), dans son travail sur le système ternaire acide sulfurique, sulfate de potassium, eau, critique fortement la méthode des restes et porte son choix sur le prélèvement et l'analyse directe des cristaux.

Le choix de la méthode servant à déterminer la constitution de la phase solide dépend de la nature du système ternaire étudié, et dans un même système, de la

zone dans laquelle on opère. On ne peut prétendre résoudre tous les cas avec une seule méthode.

Comme on le verra plus loin, nous avons également opéré par analyse directe des cristaux, afin de faire une comparaison entre les trois méthodes.

4° Analyse thermique

Nous avons utilisé l'analyse thermique pour essayer de mettre en évidence un point de transformation allotropique et pour montrer la sursaturation rencontrée en certains points de notre diagramme.

L'appareil utilisé était l'analyseur thermique de RENGADE. On sait qu'il se compose d'un galvanomètre sensible dont l'équipage mobile supporte un petit miroir. Sur ce miroir, on projette l'image d'un point lumineux, qui se réfléchissant vient tomber sur un cylindre recouvert de papier sensible.

Ce cylindre peut effectuer un tour en un temps variable entre douze minutes et une heure trente. Le galvanomètre est relié à un couple Chromel-Alumel dont la soudure chaude plonge dans la solution dont on étudie le refroidissement, la soudure froide étant maintenue à 0°.

La solution à étudier était placée dans un flacon dans lequel plongeaient: le couple protégé par un tube de verre fermé à une extrémité, un thermomètre et un agitateur de forme spéciale (figure 7) tournant à grande vitesse (1000 T/M.).

Ce flacon était lui-même plongé dans un « béccher » de deux litres, plein d'eau, qu'on pouvait chauffer ou

refroidir à l'aide d'un serpentín placé dans le b  cher et parcouru par un courant d'eau froide.

Pour obtenir une courbe d'analyse thermique régulière, le contenu du flacon doit être agité énergiquement.

Lors de la mise au point de l'appareil, nous n'agitions pas et nous obtenions des courbes trembl  es. Pensant que ces tremblements étaient dus aux courants de convection prenant naissance au sein de la solution en expérience, nous avons fait un essai avec du mercure,

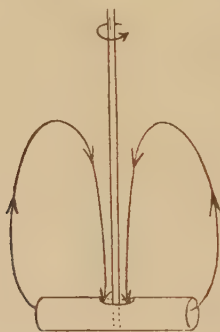


Fig. 7

bon conducteur de la chaleur, ce qui devait diminuer l'amplitude des oscillations du spot.

La figure 8 représente un tel enregistrement. Les sautes de température en un point du bain de mercure atteignent plusieurs degrés. Un gros inconvénient de l'appareil Rengade, est le résidu de torsion du galvanomètre. Pour éliminer cette difficulté, nous suivions au thermomètre la marche de la température et tous les 20  , nous pointions la température sur le papier sen-

sible, à l'aide d'une petite ampoule électrique placée dans le coffre de l'appareil.

La lumière émanée de cette ampoule, passant à travers une fente fine, impressionnait le papier sensible, sui-

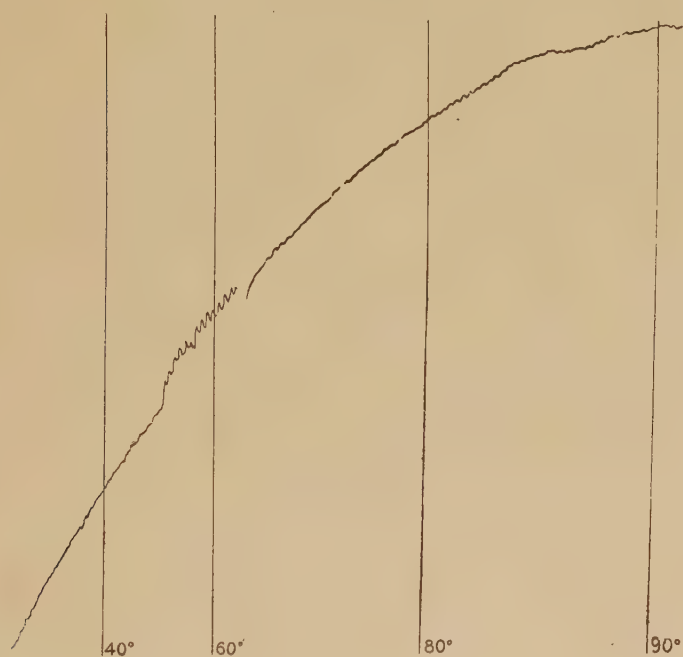


Fig. 8

vant une génératrice du cylindre le supportant. Le point de rencontre de la droite ainsi tracée, et de la courbe d'enregistrement, nous donnait la température en ce point. Nous pouvions interpoler sans erreur appréciable entre deux points successifs.

5° Dosages

Tant dans la solution que dans le reste, nous avons à doser: l'acide sulfurique, le sulfate d'ammonium et l'eau. Les essais prélevés étaient dilués à 100 cm³ et les dosages d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium effectués sur 10 ou 20 cm³ suivant la concentration des essais. Lors de la dilution des solutions dont la teneur en acide sulfurique dépassait 35 %, il y avait une précaution à prendre. Avant d'affleurer au trait de jauge du ballon, il fallait agiter pour bien mélanger la solution à l'eau ajoutée, car ce mélange était accompagné d'une notable contraction, faisant baisser le niveau du liquide dans le col du ballon de 1 à 2 cm. L'acide sulfurique était titré par une solution 0,5 N de soude en présence d'hélianthine comme indicateur.

Le sulfate d'ammonium était dosé par la méthode de SCHLOESING à l'aide d'un appareil SCHLOESING-AUBIN en « Pyrex ». Dans le ballon de l'appareil, nous plaçons 50 cm³ de soude à 30 %, nous diluons ensuite à 500 cm³ et nous ajoutons l'essai à doser. On chauffe, et l'ammoniac qui se dégage est recueilli dans 50 cm³ d'acide sulfurique 0,5 N. L'excès d'acide est titré par de la soude 0,5 N. De la quantité d'acide absorbée par l'ammoniac, on déduit la teneur en sulfate d'ammonium de l'essai. Nous avons vérifié par plusieurs expériences à blanc, en opérant exactement dans les conditions d'un dosage, qu'il n'y avait à craindre aucun entraînement de soude même au cours d'une ébullition tumultueuse.

Pour régulariser l'ébullition, nous utilisons au début

de la ponce granulée. Mais elle présentait l'inconvénient d'être attaquée rapidement par la soude. Aussi avons-nous ensuite employé des fragments de magnésium pur. Ce métal est légèrement attaqué par l'eau à 100° et le dégagement d'hydrogène produit régularise très bien l'ébullition. Mais l'attaque du métal étant très faible, les mêmes morceaux ont pu nous servir pendant plus de trois ans.

Il importe pour cet usage que le magnésium soit pur, surtout exempt de nitrure qui donnerait de l'ammoniac et fausserait le dosage. Aussi avons-nous utilisé du métal sublimé préparé par M. le Professeur CHAUDRON à la Faculté des Sciences de Lille.

Dans nos essais, l'eau ne pouvait être dosée que par différence par suite de la présence de l'acide sulfurique.

Pour établir et contrôler nos liqueurs titrées nous avons eu recours à plusieurs procédés.

a) Dosage de l'acide sulfurique par le carbonate de sodium pur et sec.

La difficulté est d'avoir le carbonate parfaitement anhydre. De plus, le titrage s'opérant en faisant couler l'acide dans la solution alcaline, le virage de l'hélianthine est plus difficile à apprécier.

b) Dosage de l'acide sulfurique par le borax.

C'est la méthode de MILOBEDZKY et Mlle KAMINSKA (9).

On dissout à chaud 142 gr. de borax dans 1000 cm³ d'eau. On laisse refroidir, essore et laisse sécher les cris-

taux obtenus à l'air pendant quelques jours. On a ainsi $B^4O^2Na^2$, $10 H^2O$ pur. Pour l'empêcher de perdre de l'eau de cristallisation, on le conserve en présence de sa solution saturée. Ce procédé a, comme le précédent, l'inconvénient d'opérer le virage de l'hélianthine du jaune au rouge.

c) Une autre méthode vient d'être récemment signalée par D. TISTCHENKO (10).

Elle consiste à prendre comme étalon l'acide pseudocumène-5-sulfonique. Il aurait une force égale à celle de l'acide chlorhydrique et serait facile à avoir sous un état défini. Malheureusement, les avantages dus à son emploi sont compensés par les difficultés de sa préparation.

Pour vérifier notre acide sulfurique titré, nous opérons successivement deux dosages, l'un par la méthode au carbonate, l'autre par celle au borax. Si les deux chiffres trouvés étaient identiques aux erreurs d'expérience près, nous les considérons comme exacts.

En effet, CO^3Na^2 en s'altérant s'hydrate, le borax au contraire s'effleurit. Donc si l'un ou les deux corps employés ne sont pas purs, les résultats trouvés seront divergents et d'autant plus que l'altération des deux sels sera plus avancée.

Au cours de notre étude sur le ternaïre $SO^4H^2 - SO^4(NH^4)^2 - H^2O$, nous avons rencontré un sel acide $[3 SO^4(NH^4)^2, SO^4H^2]$ déjà décrit par d'autres auteurs, facile à préparer à l'état pur, non hygroscopique. En solution aqueuse, à la température ordinaire il est dis-

socié en sulfate neutre et acide sulfurique. Ce sel peut donc très bien servir comme étalon pour l'établissement d'une liqueur exacte de soude. Il ne présente pas l'inconvénient du carbonate de soude et du borax, quant au virage de l'indicateur.

Dans le chapitre IX (Applications du diagramme), nous décrirons son mode de préparation.

CHAPITRE II

ISOTHERME DE 10°

Pour cette isotherme et pour les suivantes, nous préparons nos essais de la façon suivante: dans un premier flacon, nous plaçons un excès de sulfate d'ammonium et 100 cm³ d'eau pure. Quand on passe au deuxième essai, on remplace 5 cm³ d'eau par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré et ainsi de suite. A la fin de l'isotherme quand les 100 cm³ d'eau étaient remplacés par 100 cm³ d'acide sulfurique, nous plaçons dans les flacons 95 cm³ d'acide concentré et 5 cm³ d'oléum à 25 % d'anhydride libre, puis en continuant dans les essais suivants à remplacer l'acide par l'oléum jusqu'à ce que, à l'analyse, la solution saturée de sulfate se révèle comme sensiblement anhydre.

Pour notre diagramme, nous avons utilisé la représentation trilinéaire (triangle équilatéral) de B. ROOZEBOOM. On sait qu'elle est basée sur la propriété que dans un triangle équilatéral, la somme des trois parallèles issues d'un point intérieur au triangle aux trois côtés, est égale au côté du triangle.

Si chaque sommet représente un corps pur, un point intérieur au triangle représentera un mélange des trois corps figurés par les trois sommets dans des proportions

égales aux longueurs des trois parallèles issues de ce point aux trois côtés du triangle. L'isotherme de 10° (fig. 9) que nous avons déterminée, nous a montré l'existence des sels suivants:

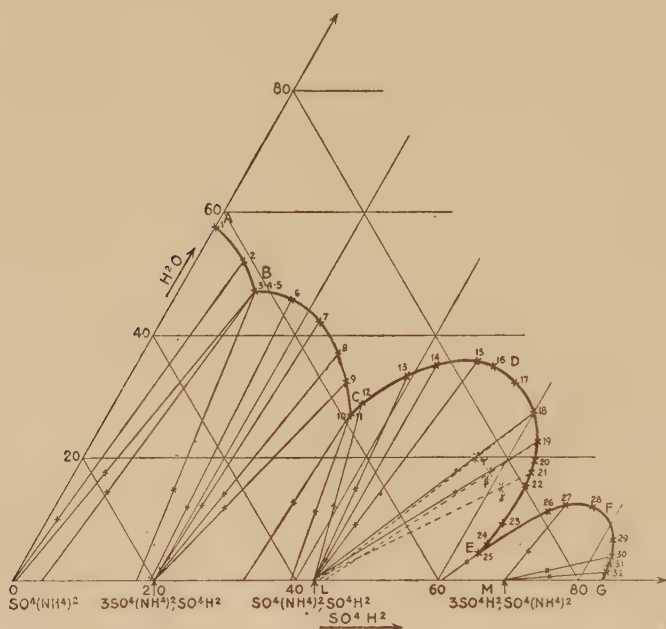


Fig. 9

La courbe AB représente le domaine de stabilité du sel $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$;

La courbe BC représente le domaine de stabilité du sel $[3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2]$ — (Point K);

La courbe CDE représente le domaine de stabilité du sel $[\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2]$ — (Point L);

La courbe EFG représente le domaine de stabilité du sel $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$ — (Point M).

Dans la région comprise entre les points 18 et 23, les cristaux qui se déposent sont très fins et ne peuvent être prélevés. La méthode des restes est inapplicable pour la détermination de la constitution de la phase solide. Nous avons alors eu recours à la méthode des ensembles. On remarquera que, alors qu'avec la méthode des restes les résultats sont bons (les droites solution-reste passent sensiblement par le point figurant le solide), la méthode des ensembles donne des résultats légèrement divergents. Ceci se comprend très bien si on remarque que les trois points ensemble α, β, γ étant placés plus près des points solution que ne le seraient les points reste correspondants, une erreur d'analyse sur les points α, β, γ augmente l'imprécision du tracé des droites solution-ensemble beaucoup plus que ne le ferait la même erreur sur les points reste.

La méthode des restes devient imprécise quand le point solution se rapproche du côté du triangle $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$; mais elle reste excellente jusqu'au point 31, ce qui est largement suffisant.

Dans cette même zone (entre les points 18 et 23) la viscosité de la solution est considérable et nous a causé des difficultés pour le prélèvement de la phase liquide. Voici, à titre documentaire (tableau I), les viscosités de 3 solutions comparées à celle de l'acide sulfurique concentré pur $d = 1,83$. L'une de ces solutions (I) est entre les points 18 et 23. Ces viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre Baume-Vigneron à

la température de 12°. Elles sont données en unités Stokes.

TABLEAU I

	I	II	III	SO ⁴ H ²
	—	—	—	—
SO ⁴ H ² %	66,10	43,02	74,84	—
SO ⁴ (NH ⁴) ² %	32,82	22,34	20,39	—
H ² O %	1,08	34,64	4,67	—
Viscosité	3	0,0545	0,639	0,146

A 12° la solution I est environ 20 fois plus visqueuse que l'acide sulfurique concentré à la même température.

Dans l'étude de l'isotherme de 10°, nous avons également fait des déterminations de la composition des phases solides par analyse directe des cristaux. Les résultats sont bons seulement dans la région du sulfate neutre. Ailleurs ils s'écartent notablement de la composition théorique et sont moins précis que ceux donnés par la méthode des restes. Voici un tableau (II) comparant l'analyse directe des cristaux à la méthode des restes.

Pour mettre en évidence la sursaturation facile se produisant dans la région du sel [3 SO⁴H², SO⁴(NH⁴)²]

TABLEAU

TABLEAU II

Corps de dépôt	Analyse directe des cristaux			Méthode des restes			Composition théorique		
	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ² %	H ² O %	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ² %	H ² O %	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ² %	H ² O %
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ⁴ (NH ⁴) ²	0,59	99,5	0	0 à 0,5	99,5 à 100	0	0	100	0
SO ⁴ HNH ⁴	43,33	55,21	1,46	42,25	57,25	0,5	42,60	57,40	0
3 SO ⁴ (NH ⁴) ² , SO ⁴ H ²	22,60	77,17	0,23	19,5	80,5	0	19,83	80,17	0

(courbe EFG, figure 9), nous avons fait l'analyse thermique d'une solution de composition: SO^4H^2 % = 64,90; $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 29,10; H^2O % = 6,00; devant déposer un peu avant 10° le sel précédent.

La figure 10 représente la courbe d'analyse thermique obtenue pour cette solution. De A à B, nous avons le refroidissement de la solution. En B dépôt de bisulfate SO^4HNH^4 métastable. Ce dépôt se continue jusqu'en C

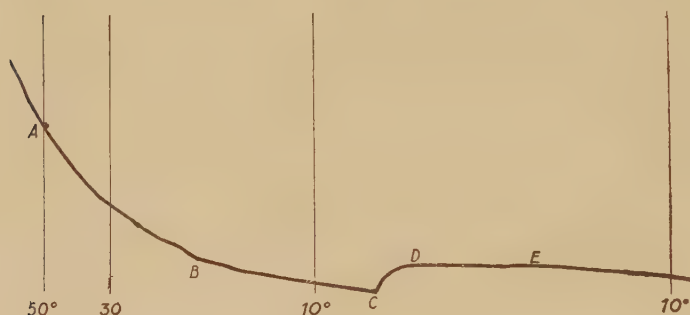


Fig. 10

sans que le sel stable $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$ apparaisse. En C nous introduisons un germe de ce sel, la température remonte brusquement jusqu'en D et nous avons ensuite un palier DE représentant la transformation du bisulfate déposé en sel plus acide $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$ (système invariant). Après E, la solution se refroidit de nouveau mais en déposant le sel stable $[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$.

Cette sursaturation nous a obligé à amorcer tous nos essais entre les point 25 et 32 avec des germes du sel stable.

PHASES EN ÉQUILIBRE

Nos des essais	SO ₂ H ₂ %	SO ⁴ (NH ₄) ₂ %	H ₂ O % (par différ.)	SO ₂ H ₂ %	SO ⁴ (NH ₄) ₂ OS %	H ₂ O % (par différ.)
1	0	42,00	58,00	—	—	—
2	6,17	41,15	52,68	—	89,20	8,7
3	11,06	41,43	47,51	4,35	78,33	17,32
4	11,08	41,51	47,41	6,20	78,96	14,84
5	11,10	41,43	47,47	15,61	69,52	14,87
6	16,61	37,48	45,91	18,61	68,82	12,57
7	22,33	35,36	42,31	20,17	66,95	12,88
8	26,64	35,08	38,28	22,55	63,41	14,04
9	30,46	36,50	33,04	23,90	63,84	12,26
10	34,24	38,68	27,08	33,75	53,10	13,15
11	34,17	38,40	27,43	37,06	51,20	11,74
12	35,16	35,68	29,16	39,23	48,48	12,29
13	39,06	28,02	32,92	40,57	41,90	17,53
14	42,45	22,79	34,76	42,17	44,68	13,15
15	47,67	16,19	36,14	43,49	47,49	9,02
16	50,50	14,50	35,00	—	—	—
17	55,38	12,34	32,28	—	—	—
18	60,07	12,33	27,60	* 55,32	24,90	19,78
19	63,29	14,70	22,01	* 58,94	23,47	17,59
20	64,36	16,51	19,13	—	—	—
21	64,57	18,14	17,29	* 61,64	22,94	15,42
22	64,74	19,79	15,47	—	—	—
23	65,11	25,74	9,15	—	—	—
24	64,31	30,25	5,44	—	—	—
25	63,92	31,55	4,53	62,79	33,90	3,31
26	70,03	18,80	11,17	—	—	—
27	72,52	15,82	11,66	70,75	24,45	4,80
28	75,90	13,05	11,05	—	—	—
29	81,96	11,69	6,35	—	—	—
30	82,68	13,88	3,44	74,72	23,80	1,48
31	82,71	14,86	2,43	—	—	—
32	83,28	15,65	1,07	75,25	24,02	0,73

* Les trois points marqués d'un astérisque sont des points ensemble.

CHAPITRE III

ISOTHERME DE 30°

Cette isotherme avait déjà été déterminée par VAN DORP (*loc. cit.*) mais le nombre des points donnés par cet auteur étant insuffisant pour permettre une connaissance précise de la courbe, nous en avons repris l'étude.

La solubilité du sulfate d'ammonium donnée par VAN DORP est presque toujours plus faible (pour une teneur correspondante en acide sulfurique) que celle que nous avons obtenue, ce qui montre que cet auteur n'atteignait pas l'équilibre.

Voici quelques chiffres (tableau IV).

TABLEAU IV

VAN DORP			Trouvé par nous		
SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ² %	H ² O %	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ² %	H ² O %
10,70	43,25	46,05	10,72	43,80	45,48
13,18	44,10	42,72	13,11	44,71	42,18
62,56	30,26	7,28	62,50	34,48	3,02

La courbe de la figure 11 représente l'isotherme de 30° que nous avons déterminée.

compte par l'examen des droites solution-reste comprises entre 6 et 10.

VAN DORP avait signalé des cristaux mixtes en un point de cette zone, mais selon cet auteur ces cristaux mixtes étaient formés de sulfate neutre et de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

De B' à C, on a dépôt de ce dernier sel, puis suivant CDE le corps en équilibre avec la solution est le bisulfate $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ ou $\text{SO}^4\text{H NH}^4$.

La courbe EFG représentant le dépôt du sel plus acide $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$, n'a pas été obtenue expérimentalement, mais par interpolation entre le point de fusion de ce sel, 48° donné par KENDALL et LANDON (*loc. cit.*) et la courbe déterminée à 10° .

Le fait que nous n'ayons pas trouvé ce sel s'explique par une sursaturation facile, sursaturation qui nous avait déjà donné des difficultés à 10° et qui doit être encore plus considérable à 30° puisque nous sommes plus près du point de fusion du sel qui doit se déposer.

Comme, au moment de la détermination de l'isotherme 30° , nous ne disposions pas de germes du sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, nous n'avons pu amorcer sa précipitation et par conséquent, établir sa courbe de dépôt.

Par suite de l'élévation de la température, les difficultés rencontrées à 10° , et dues à la viscosité des solutions dans la région des grandes concentrations en acide sulfurique, diminuent ici.

Mais nous en avons rencontré d'autres dans la zone du bisulfate. Pour certains points du domaine de ce

sel (18, 19 et 20) les droites solution-reste obtenues étaient absolument incohérentes et rencontraient le côté $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ en des points quelconques, mais toujours à gauche du point figuratif du bisulfate. Ceci était dû à une non transformation en bisulfate du sulfate neutre placé dans les flacons, lors de la préparation des essais.

Les cristaux du sel neutre étant assez gros, la transformation en bisulfate ne s'opérait qu'en surface, le centre des cristaux restant intact. Il nous a suffi de pulvériser finement le sel mis en œuvre, pour que les résultats redeviennent normaux. Nous avons obtenu le même résultat en chauffant les essais à 80° - 90° pendant une heure avant de les placer dans le thermostat à 30° , ou en les laissant un temps suffisant dans l'appareil (un mois minimum).

TABLEAU

Nos des essais	SOLUTIONS				RESTES				PHASES EN ÉQUILIBRE
	SO^4H^2 %	$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ %	H_2O % (par diff.)	SO^4H^2 %	$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ %	H_2O % (par diff.)			
1	0	44,03	55,97	—	—	—		$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$	
2	6,29	43,36	50,35	2,26	79,13	18,61		»	
3	10,72	43,80	45,48	2,28	87,21	10,51		»	
4	12,84	44,58	42,58	4,40	80,78	14,82		$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + [4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$	
5	13,10	44,68	42,22	9,60	77,95	12,45		»	
6	13,95	43,80	42,25	15,05	79,20	5,75		$[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2] + [3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$	
7	15,07	43,43	41,50	16,47	70,72	12,81		(cristaux mixtes)	
8	18,30	42,28	39,42	18,59	72,26	9,15		»	
9	22,04	41,32	36,64	20,02	63,61	16,37		$[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$	
10	25,31	41,48	33,21	20,95	69,95	9,10		»	
11	29,09	42,70	28,21	23,21	66,39	10,40		»	
12	32,53	44,82	22,65	29,02	54,69	16,29		$[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2] + \text{SO}^4\text{H}^2$	
13	33,88	45,44	20,68	35,39	56,58	8,03		SO^4H^2	
14	34,92	42,91	22,17	40,39	53,25	6,36		»	
15	36,12	40,37	23,51	41,06	52,89	6,05		»	
16	37,77	36,93	25,30	38,60	52,88	8,52		»	
17	40,35	33,13	26,52	41,48	47,10	11,42		»	
18	44,79	25,93	29,28	41,78	48,02	10,20		»	
19	52,45	18,63	28,92	42,68	45,39	11,93		»	
20	54,77	17,91	27,32	34,26	60,71	5,03		»	
21	55,79	18,43	25,78	48,20	40,73	11,07		»	
22	59,27	17,62	23,11	—	—	—		»	
23	60,11	17,72	22,17	49,16	42,37	8,47		»	
24	62,28	19,93	17,79	50,38	42,65	6,97		»	
25	63,16	23,47	13,37	54,30	38,04	7,66		»	
26	63,37	28,56	8,03	54,38	41,03	4,59		»	
27	62,50	34,48	3,02	53,81	44,23	1,96		»	
28	61,97	36,53	1,50	54,58	44,36	1,06		»	

TABLEAU VI
Isotherme de 50°

No des essais	SOLUTIONS				RESTES				PHASES EN ÉQUILIBRE
	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ %	H ₂ O % (par différence)		SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ %	H ₂ O % (par différence)		
1	0	45,79	54,21	—	—	—	—	—	SO ⁴ (NH ⁴) ₂
2	5,19	45,20	49,61	—	1,78	81,70	16,52	»	»
3	9,76	45,43	44,81	—	2,96	81,30	15,74	»	»
4	12,22	46,35	41,43	—	5,74	76,07	18,19	»	»
5	15,25	47,82	36,93	—	6,43	80,65	12,92	—	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ + [4 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²]
6	15,31	47,64	37,05	—	10,46	69,94	19,60	»	»
7	16,17	46,95	36,88	—	15,24	74,97	9,79	—	[4 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²]
8	17,92	46,29	35,79	—	16,42	71,33	12,25	»	»
9	19,13	45,88	34,97	—	17,66	68,36	13,98	—	[4 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] + [3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] (cristaux mixtes)
10	20,84	45,43	33,73	—	19,06	67,55	13,39	»	»
11	22,59	45,51	31,90	—	—	—	—	»	»
12	24,60	45,51	29,89	—	21,66	65,94	12,40	—	[3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²]
13	26,59	45,89	27,52	—	—	—	—	—	»

16	33,65	49,93	16,42	24,58	67,00	8,42	[4 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] (faux équilibre)
17	34,33	50,50	15,17	29,89	61,61	8,50	[3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] + SO ⁴ HNH ⁴
18	34,35	50,96	14,69	32,21	60,56	7,23	»
19	34,44	50,70	14,86	37,62	54,43	7,95	»
20	36,40	46,70	16,90	—	—	—	SO ⁴ HNH ⁴
21	37,43	43,94	18,53	38,94	47,63	13,43	»
22	39,86	39,76	20,28	—	—	—	»
23	42,58	35,39	22,03	42,61	47,56	9,83	»
24	45,79	31,09	23,12	44,59	44,04	11,37	»
25	51,17	26,49	22,34	47,89	38,33	13,78	»
26	52,47	25,05	22,48	—	—	—	»
27	54,28	24,50	21,22	—	—	—	»
28	55,96	24,00	20,04	—	—	—	»
29	59,06	27,00	13,94	53,37	37,75	8,80	»
30	60,75	28,42	10,83	52,96	40,94	6,10	»
31	60,87	30,05	9,08	37,60	57,70	4,70	»
32	60,96	31,79	7,25	52,48	43,52	4,00	»
33	61,10	35,27	3,63	—	—	—	»
34	60,61	36,32	3,07	—	—	—	»
35	60,80	38,24	0,96	—	—	—	»

De B à C, nous avons dépôt de $[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

De C à C', nous avons dépôt de cristaux mixtes entre $[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

De C' à D, nous avons dépôt de $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Suivant DEF, nous avons dépôt de $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ ou SO^4HNH^4 .

Pour trois essais (14, 15, 16), les droites solution-reste convergeaient non pas comme il était normal de le prévoir vers le point représentatif du sel $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, mais bien vers celui du sel précédent $[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. Chacun de ces trois essais, recommencé trois fois en faisant varier les conditions de temps (un des essais a été laissé un mois dans le thermostat) nous a toujours donné les mêmes résultats.

Il s'agissait là d'un faux équilibre, qui a cessé quand nous avons ajouté aux essais une certaine quantité du sel stable $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. L'examen du point 14 montre très bien ces phénomènes; nous avons obtenu ce point avec une droite solution-reste allant au sel $[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. Après avoir fait cesser ce faux équilibre, nous avons retrouvé sensiblement le même point solution, mais cette fois avec un reste désignant $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ comme corps de dépôt.

Les difficultés dues à la viscosité avaient à peu près disparues à cette température. Celles causées par la non transformation en bisulfate du sulfate neutre mis en œuvre également. Nous n'avons retrouvé cette anomalie qu'une seule fois pour l'essai 31.

CHAPITRE V

ISOTHERME DE 70°

La détermination de cette isotherme représentée par la figure 13 nous a donné les résultats suivants:

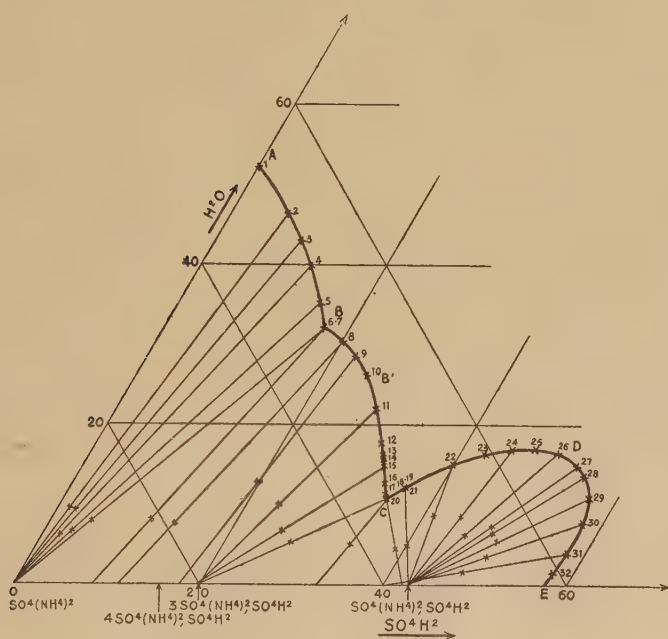


Fig. 13

a) Le sel $[4 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ n'existe plus. Son domaine de stabilité est donc extrêmement réduit.

b) Une nouvelle série de cristaux mixtes apparaît. Ces cristaux mixtes sont formés de sulfate neutre et de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

En examinant l'isotherme, on s'aperçoit en effet que entre les points 7 et 10, les droites solution-reste s'étagent entre le sommet $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et le sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. Sauf ces deux faits nouveaux le reste de l'isotherme est analogue aux précédentes.

Nous avons en AB, dépôt de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

Nous avons en BB', dépôt de cristaux mixtes entre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nous avons en B'C, dépôt de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nous avons en CDE, dépôt de $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Au cours de l'étude de cette isotherme, les difficultés dues à la viscosité ont complètement disparues, mais une autre commence à apparaître: c'est la cristallisation des solutions dans la pipette au cours du prélèvement. Pour l'éliminer, nous avons calorifugé soigneusement notre pipette et nous opérions le plus rapidement possible.

Nos des es	$\text{SO}_4\text{H}_2\%$	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)\%$	$\text{H}_2\text{O}\%$ (par différ.)	$\text{SO}_4\text{H}_2\%$	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)\%$	$\text{H}_2\text{O}\%$ (par différ.)	Phases en équilibre
1	0	48,08	51,92	—	—	—	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$
2	5,86	47,58	46,56	1,21	89,25	9,54	»
3	8,91	47,80	43,29	1,95	88,65	9,40	»
4	11,85	48,28	39,87	1,92	92,05	6,03	»
5	15,35	49,48	35,17	2,84	90,48	6,68	»
6	17,48	50,45	32,07	4,26	87,84	7,90	»
7	17,50	50,50	32,00	10,71	81,01	8,28	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2 + [3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)^2, \text{SO}_4\text{H}_2]$ (cristaux mixtes)
8	19,89	49,69	30,42	13,36	78,96	7,68	»
9	22,34	49,02	28,64	20,14	67,66	12,20	$[3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)^2, \text{SO}_4\text{H}_2]$
10	24,62	49,02	26,36	—	—	—	»
11	28,03	50,10	21,87	23,35	66,69	9,67	»
12	30,65	51,15	18,20	—	—	—	»
13	31,65	51,80	16,55	—	—	—	»
14	32,13	52,10	15,77	—	—	—	»
15	32,51	52,32	15,17	25,30	67,60	7,10	»
16	33,69	53,43	12,88	—	—	—	»
17	34,57	54,21	11,22	27,05	67,24	5,71	»
18	34,77	54,31	10,92	—	—	—	»
19	34,92	54,27	10,81	33,39	61,24	5,37	$[3 \text{SO}_4(\text{NH}_4)^2, \text{SO}_4\text{H}_2] + \text{SO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$
20	35,06	54,18	10,76	39,36	56,24	4,40	»
21	36,69	51,59	11,72	40,37	55,09	4,54	»
22	40,06	45,03	14,91	40,95	50,19	8,86	»
23	42,88	40,74	16,38	—	—	—	»
24	45,62	37,39	16,99	44,08	47,41	8,51	»
25	47,89	35,01	17,10	—	—	—	»
26	50,47	32,74	16,79	45,62	47,84	6,54	»
27	53,58	31,73	14,69	48,05	44,61	7,34	»
28	55,02	31,15	13,73	48,43	45,09	6,48	»
29	56,90	32,06	11,04	49,40	44,91	5,69	»
30	58,03	33,86	8,11	49,47	46,61	3,92	»
31	58,16	38,13	3,71	48,01	50,22	1,77	»
32	58,19	40,55	1,26	—	—	—	$\text{SO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$

ficile d'éviter les cristallisations. Nous y sommes parvenus en réchauffant à 110-115°, la pipette soigneusement calorifugée et en opérant très rapidement. Malgré tout, l'évaporation durant le transvasement des prélèvements de la pipette dans les vases tarés est inévitable et la précision avec laquelle les points sont déterminés, est moins bonne qu'aux températures inférieures.

En AB, dépôt de sel neutre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

En BB', dépôt de cristaux mixtes entre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

En B'C, dépôt de sel acide $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

En CDE, dépôt de bisulfate $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nos des essais	SOLUTIONS			RESTES			PHASES EN ÉQUILIBRE
	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ %	H ² O % (par différence)	SO ⁴ H ² %	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ %	H ² O % (par différence)	
1	0	49,88	50,12	—	—	—	SO ⁴ (NH ⁴) ₂
2	9,11	49,05	41,84	1,90	89,46	8,64	»
3	13,01	49,80	37,19	3,81	84,59	11,60	»
4	16,00	51,43	32,54	5,25	83,44	11,31	»
5	18,20	52,33	29,47	4,22	89,00	6,78	»
6	19,63	53,02	27,35	4,07	90,01	5,92	»
7	19,76	53,51	26,73	7,32	86,34	6,34	»
8	19,77	53,68	26,55	11,67	80,41	7,92	SO ⁴ (NH ⁴) ₂ + [3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] (cristaux mixtes)
9	20,54	53,38	26,08	14,10	80,02	5,88	»
10	21,97	52,20	25,83	19,53	74,86	5,61	»
11	25,34	52,21	22,45	22,34	66,70	10,96	[3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²]
12	27,75	53,08	19,17	23,57	66,85	9,58	»
13	30,48	53,51	16,01	22,70	72,34	4,96	»
14	34,00	56,74	9,26	27,08	68,13	4,79	»
15	34,83	57,37	7,80	26,89	69,90	3,21	»
16	36,05	57,04	6,91	37,89	58,15	3,96	[3 SO ⁴ (NH ⁴) ₂ , SO ⁴ H ²] + SO ⁴ HNH ⁴
17	37,75	53,63	8,62	39,30	54,70	6,00	SO ⁴ HNH ⁴
18	39,84	50,26	9,90	—	—	—	»
19	44,23	44,49	11,28	—	—	—	»
20	47,67	41,18	11,14	44,89	49,93	5,18	»
21	50,84	39,68	9,48	—	—	—	»
22	53,34	38,88	7,78	47,64	48,75	3,61	»
23	55,17	40,25	4,58	46,51	51,95	1,54	»
24	55,93	41,44	2,63	50,48	47,87	1,65	»

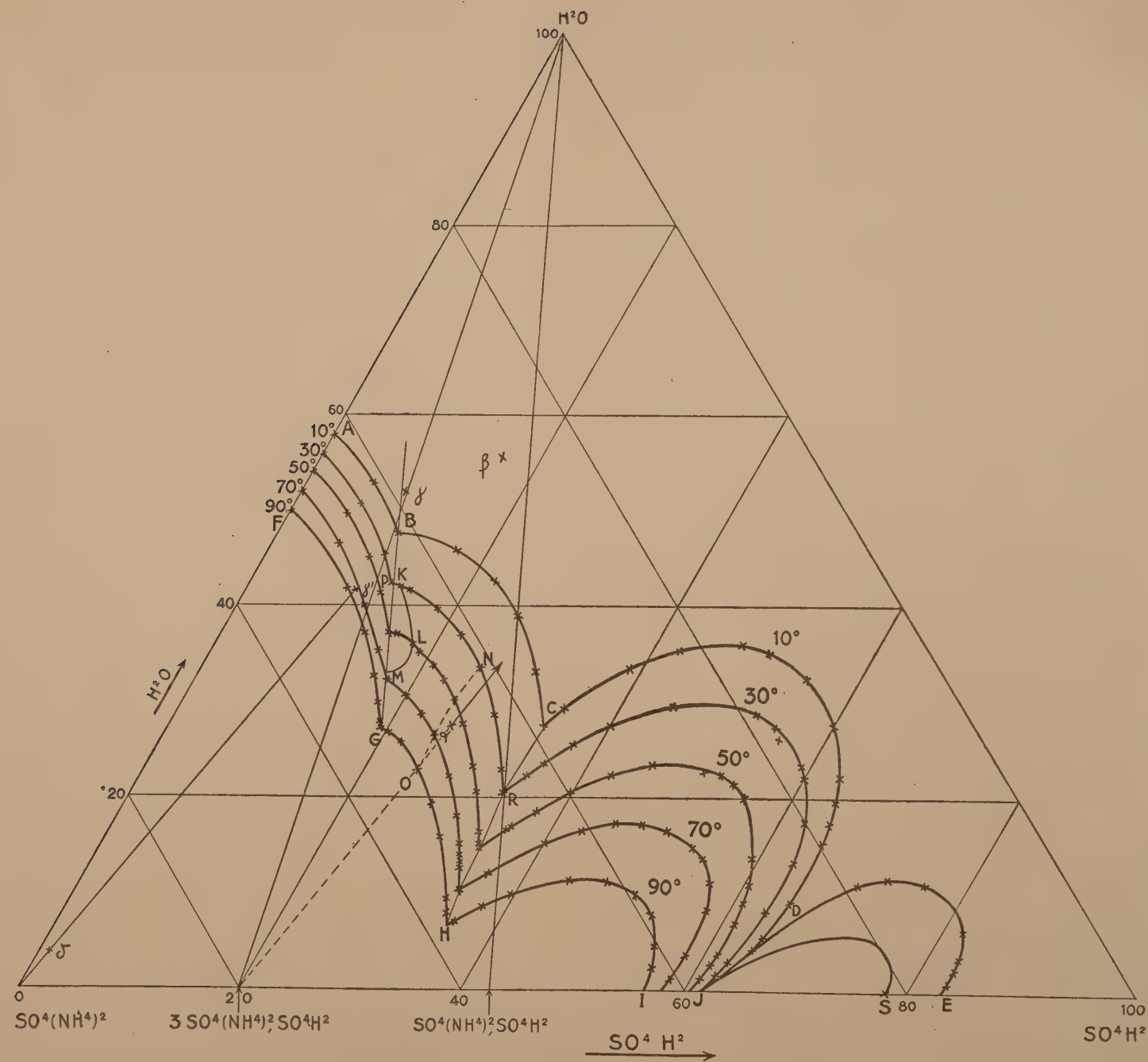


Fig. 15



CHAPITRE VII

ENSEMBLE DU DIAGRAMME

Les cinq isothermes 10°, 30°, 50°, 70°, 90°, réunies sur un même diagramme (fig. 15) représentent la projection sur le plan de base des coupes isothermes de la surface d'équilibre du système ternaire à ces mêmes températures.

Cette surface que nous avons réalisée en plâtre est représentée figure 16. Le triangle équilatéral de base à 40 cm. de côté, chaque coupe isotherme est distante de 5 cm.

La figure 15 nous donne les domaines de stabilité des différents sels prenant naissance dans le ternaire entre 10° et 90°.

La surface A B P G F représente le domaine de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

La surface K L M P représente le domaine de $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

La surface B C R H O N P représente le domaine de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

La surface K N O G M L représente le domaine des cristaux mixtes.

La surface C D J I H R représente le domaine du bisulfate $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

La surface D E S J représente le domaine de $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nous avons mis en évidence une zone assez importante K N O G M L de cristaux mixtes entre $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ d'une part ou $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ d'autre part. D'après la loi de MITSCHERLICH, si des

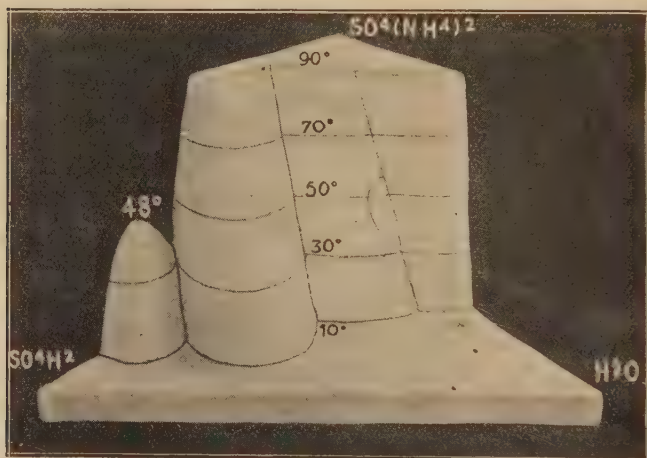


Fig. 16

corps syncristallisent ils ont des constitutions analogues, or ce n'est apparemment pas le cas pour nos deux séries de cristaux mixtes.

Dans l'étude d'autres systèmes ternaires ou quaternaires, différents auteurs ont signalé des faits analogues:

Le système $\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}^2\text{O}$ sur lequel des recherches ont été faites, à 35° et 50°, par FOOTE,

et SCHAIRER (11) a montré à ces auteurs la présence de cristaux mixtes entre $[\text{SO}^4\text{Na}^2, \text{NaF}]$ et NaCl .

BASSET, BASTON, FOSTER et PATERMAN (12) qui ont déterminé les ternaires $\text{HgCl}^2 - \text{MCl}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (avec $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}$), ont trouvé pour $\text{M} = \text{Sr}$ des cristaux mixtes entre $[\text{Cl}^2 \text{Sr}, 3 \text{HgCl}^2, 8 \text{H}^2\text{O}]$ et $\text{Cl}^2 \text{Sr}, 2 \text{H}^2\text{O}$.

Pour expliquer l'existence de ces cristaux mixtes en restant d'accord avec la loi de MITSCHERLICH, ces auteurs émettent l'hypothèse que $[\text{Cl}^2\text{Sr}, 2 \text{H}^2\text{O}]$ doit exister sous une forme tétramère $[\text{Cl}^2\text{Sr}, 2 \text{H}^2\text{O}]^4$ ou $[4 \text{Cl}^2\text{Sr}, 8 \text{H}^2\text{O}]$, ce qui lui confère une formule analogue à $[\text{Cl}^2\text{Sr}, 3 \text{HgCl}^2, 8 \text{H}^2\text{O}]$. On peut évidemment appliquer cette hypothèse aux cristaux mixtes de n'importe quel système, en polymérisant les sels entrant dans leur constitution, de façon que les formules de ces derniers soient analogues.

Dans notre cas, on peut se demander pourquoi les cristaux mixtes existant à 30° et au-dessus ont complètement disparus à 10° . Remarquons que la disparition des cristaux mixtes coïncide avec une brusque cassure de la surface B C R H O G M L K. Cette cassure se faisant suivant l'isotherme de 30° est d'ailleurs accompagnée d'un changement de direction en R, de la vallée HC. Nous avons pensé que le sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ dont la surface précitée représente le domaine existerait sous deux formes allotropiques, l'une stable au-dessus de 30° donnant des cristaux mixtes soit avec $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$, soit avec $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$; l'autre stable au-dessous de 30° n'en donnant plus.

Nous avons essayé de mettre en évidence ces deux

formes, mais avec les différentes méthodes que nous avons employées, les résultats ont été négatifs.

Le sel $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ a été étudié au point de vue cristallographique par C. MARIGNAC (13).

1° Analyse thermique

Nous avons fait avec l'appareil RENGADE, l'analyse thermique d'une solution de composition: SO^4H^2 % = 25,62, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 46,93, H^2O % = 27,42, représentée sur le diagramme d'ensemble (fig. 15) par le point α .

La figure 17 représente l'analyse thermique de cette solution. Jusqu'en A on a refroidissement de la solution. En A correspondant à environ 56° , $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ commence à se déposer et ce dépôt continue sans que la courbe révèle au voisinage de 30° la moindre anomalie. Le changement de courbure au point B (40°) est dû à une accélération voulue de la vitesse de refroidissement.

2° Examen des cristaux

Nous avons préparé deux séries de cristaux par évaporation isotherme d'une solution de composition: SO^4H^2 % = 16,42, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 27,45, H^2O % = 56,13 aux deux températures de 10° et 50° . Cette solution représentée sur le diagramme d'ensemble (fig. 15) par le point β dépose par évaporation $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Les deux séries de cristaux ont été examinées par M. LONGCHAMBON et Mlle BESSON qui les ont trouvé identiques (fig. 18) et appartenant au système monoclinique.

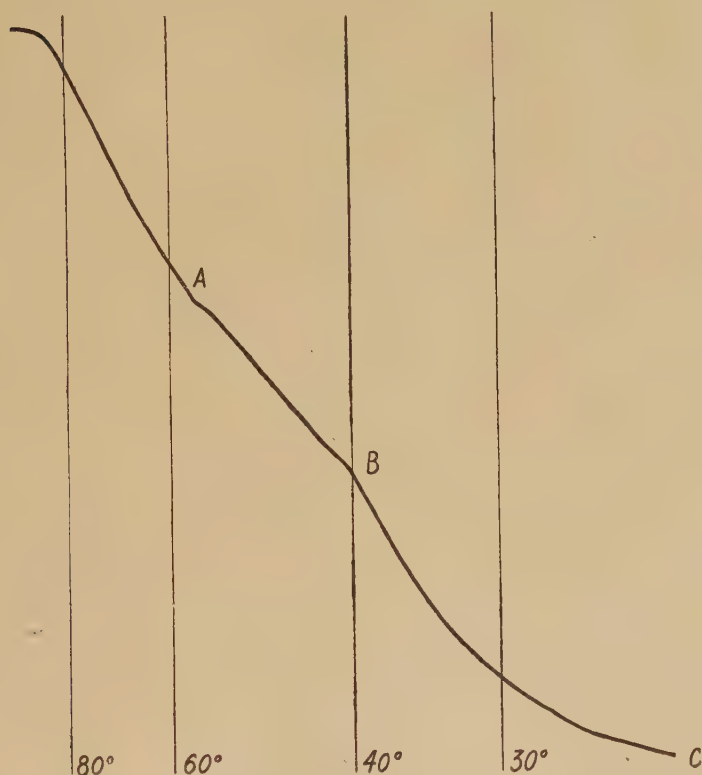


Fig. 17

L'examen aux rayons X des cristaux déposés, effectué par M. GOLDSZTAUB par la méthode de Laue, a donné également des résultats négatifs. Les deux diagrammes

(fig. 19) sont identiques. Les diagrammes X (fig. 20) réalisés par la méthode des poudres ont donné les mêmes résultats.

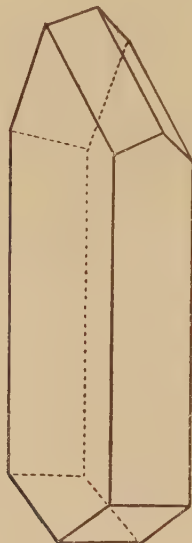
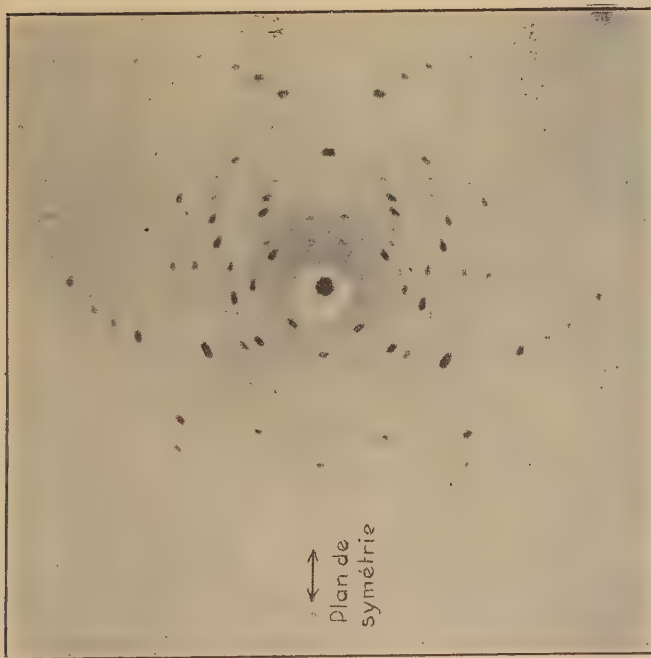
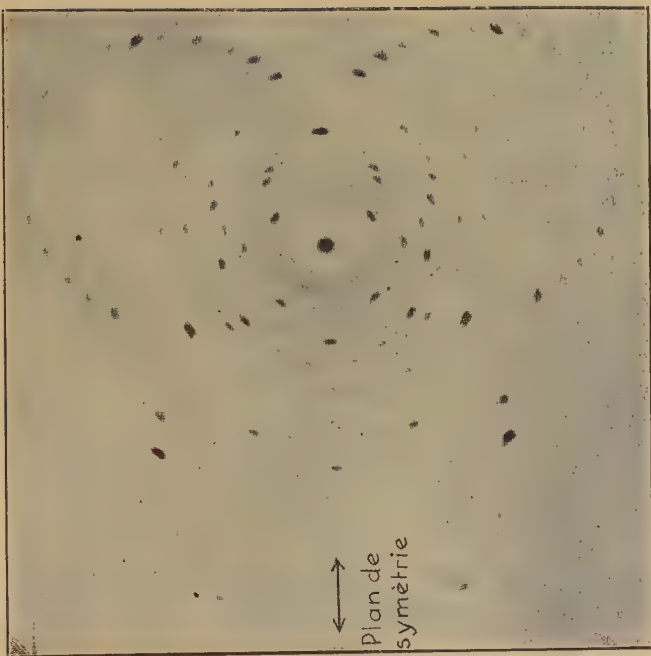


Fig. 18

—



Cristaux déposés à 10°

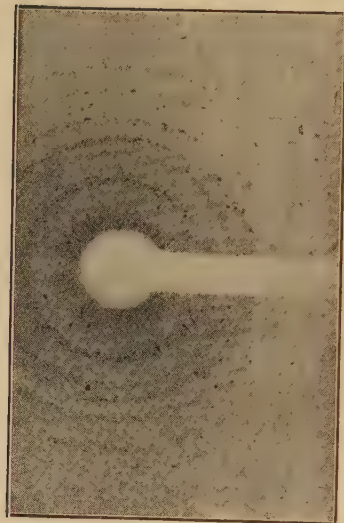


Cristaux déposés à 50°

Fig. 19



Cristaux déposés à 10°



Cristaux déposés à 50°

Fig. 20

CHAPITRE VIII

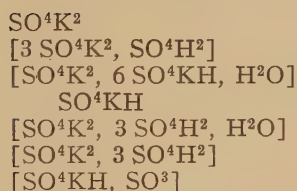
COMPARAISON

AVEC LES SYSTEMES $\text{SO}^4\text{K}^2(\text{Na}^2) - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$

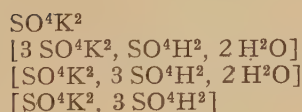
1° Système $\text{SO}^4\text{K}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$

Ce système a été étudié par J. D'ANS (2) à 25° qui a poussé ses recherches jusqu'à la région des oléums; par C. MONTEMARTINI et L. LOSANA (14) à 12°5 et, plus récemment, par A.-V. BABAEVA à 30°, 50° et 75°.

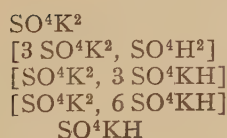
D'ANS signale comme sels prenant naissance:



C. MONTEMARTINI et L. LOSANA signalent les sels:



A.-V. BABAEVA trouve les sels:



Cet auteur n'a pas poussé l'étude du ternaire aux concentrations en SO^4H^2 supérieures à 95 %.

KENDALL et LANDON (3) étudiant le binaire $\text{SO}^4\text{K}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2$ donnent comme sels existants $[\text{SO}^4\text{K}^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$, SO^4KH et deux sels x et y dont la formule serait peut-être selon ces auteurs $[4 \text{SO}^4\text{K}^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$ et $[5 \text{SO}^4\text{K}^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$.

On voit que les résultats trouvés par ces divers auteurs sont peu concordants.

L'étude du ternaire $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ nous a permis de mettre en évidence des sulfates acides qui ont leurs analogues dans le système précédent

$[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$	analogue à	$[3 \text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$
$\text{SO}^4\text{NH}^4\text{H}$	—	SO^4KH
$[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2]$	—	$[3 \text{SO}^4\text{H}^2, \text{SO}^4\text{K}^2]$

Le sel $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ n'a pas, selon les recherches citées plus haut, d'analogue pour le potassium.

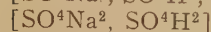
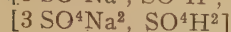
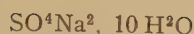
Mentionnons cependant qu'un sulfate acide de formule $[4 \text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ a été signalé par MITSCHERLICH en 1830 (15).

2° Système $\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$

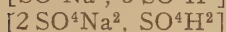
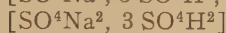
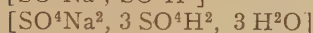
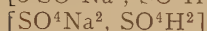
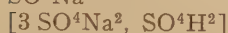
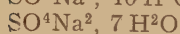
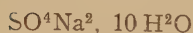
Ce ternaire a été étudié successivement par D'ANS (2) à 25°, PASCAL et ERO (16) entre - 30° et + 120°, FAUST et ESSELMAN (17), de 0° à 82°5, C. MONTE-MARTINI et L. LOSANA (14) à 12°5.

Ces auteurs signalent comme sels existants:

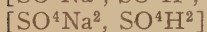
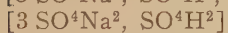
D'ANS:



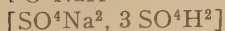
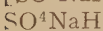
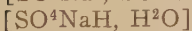
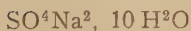
PASCAL et ERO:



FAUST et ESSELMAN:



C. MONTEMARTINI et L. LOSANA:



Les résultats donnés par ces différents auteurs sont concordants surtout pour les trois premiers. Les légères divergences observées ne portent que sur le nombre de molécules d'eau de cristallisation de certains sels acides.

L'étude du binaire $\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2$ par KENDALL et LANDON (3) a permis à ces auteurs de retrouver les sels acides: $[\text{SO}^4\text{Na}^2, 4,5 \text{SO}^4\text{H}^2]$ signalé seulement par D'ANS; $[\text{SO}^4\text{Na}^2, 2 \text{SO}^4\text{H}^2]$ non signalé jusqu'ici et $[\text{SO}^4\text{Na}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ signalé par tous les auteurs précédents.

On voit donc que parmi les sels mis en évidence dans l'étude systématique du ternaire $\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ faite par différents auteurs, on peut en retrouver de constitution analogue à ceux existants dans le ternaire étudié par nous, sauf pour $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. Mais alors que les sels de potassium et de sodium cristallisent soit anhydres, soit hydratés, ceux d'ammonium n'existent qu'à l'état anhydre.

Etant donné le domaine de stabilité très étroit du sel $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ trouvé par nous dans nos recherches sur le ternaire $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$, une étude plus serrée des systèmes $\text{SO}^4\text{K}^2(\text{Na}^2) - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ permettrait peut-être de retrouver un sel analogue pour Na et K.

CHAPITRE IX

APPLICATIONS DU DIAGRAMME

1^o Récupération du sulfate d'ammonium dans les cokeries

En examinant le diagramme d'ensemble (fig. 15) on s'aperçoit que la zone du sulfate neutre $\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$ augmente notablement avec la température. Donc plus la température dans le saturateur sera élevée, moins on aura de chance d'obtenir à l'essorage un sulfate renfermant de l'acide sulfurique combiné. De plus, en élevant la température, on pourra augmenter la concentration en acide de la solution sans inconvénient. Ainsi à 70°, la concentration limite en acide sulfurique permettant le dépôt du sulfate neutre est 17,5 %. A 90° elle s'élève à 19,5 %.

A Neuves-Maisons, et dans la plupart des cokeries, la température dans le saturateur, se trouvant aux environs de 75°, la concentration en acide sulfurique de la solution saturée de sulfate d'ammonium ne devra pas dépasser pour l'obtention d'un sel neutre 18 %.

Nous avons fait des prélèvements à Neuves-Maisons; de la solution sortant de l'essoreuse et du sel essoré brut.

A l'analyse, la solution répondait à la composition

suivante: SO^4H^2 % = 9,5, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 38,77, H^2O % = 41,73. (Point γ du diagramme d'ensemble.) Or pour la température de 75° et une teneur en SO^4H^2 égale à 9,5 %, la solution saturée devrait renfermer environ 48 % de $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

L'écart est assez grand et provient, à notre avis, de deux causes:

a) La saturation n'est pas atteinte.

b) La solution renferme une importante quantité de bases pyridiniques qui diminuent la solubilité du sulfate d'ammonium.

En effet, une partie de la solution prélevée à Neuves-Maisons neutralisée par de la soude, s'est séparée en deux couches. La couche supérieure, huileuse, représentait en volume environ le quart du volume de la solution avant neutralisation et dégageait une forte odeur de pyridine.

Le sel brut analysé renfermait:

$$\begin{aligned}\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ \%} &= 0,82, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 \text{ \%} = 95,54, \\ \text{H}^2\text{O} \text{ \%} &= 3,64\end{aligned}$$

Le point représentant cette composition (δ), joint au point solution précédent, de composition suivante (en admettant que la saturation ait été atteinte, et l'absence de bases pyridiniques) (γ') SO^4H^2 % = 9,5, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 48, H^2O % = 42,5 nous donnera la composition du sel en équilibre avec la solution dans le saturateur au moment de l'essorage. Cette droite passe presque exactement par le sommet $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$. Le corps de dépôt était donc du sulfate neutre. Il était d'ailleurs inutile pour s'en assurer d'analyser le sel brut. Il suffisait de connaître la teneur en acide sulfurique (9,5 %) de

la solution, et comme elle était inférieure à la limite fixée précédemment (18 %) le sel de dépôt était bien du sulfate neutre.

L'opération supplémentaire que nous avons faite (prélèvement et analyse du sulfate essoré) vérifie l'exactitude de notre diagramme.

Industriellement pour suivre la récupération du sulfate d'ammonium, il suffira donc de titrer l'acide sulfurique libre de la solution (opération qui demande quelques minutes), pour connaître la composition du sel déposé dans le saturateur.

Tant que la teneur en acide sulfurique sera inférieure aux limites ci-dessous (tableau IX) pour chacune des températures correspondantes, le corps de dépôt sera du sulfate neutre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$.

TABLEAU IX

Températures	Limites de concentration en SO^4H^2 %
90°	19,50
70°	17,50
50°	15,20
30°	13,10
10°	11,00

2° Solubilité du bisulfate d'ammonium dans l'eau

L'examen sur le diagramme, du domaine de stabilité du bisulfate d'ammonium, nous montre que contrairement à ce qui est admis, ce sel ne se dissout pas dans

l'eau pure sans altération, tout au moins au-dessous de la température de 30° .

Joignons sur le diagramme d'ensemble le point figuratif du bisulfate au sommet H^2O . La droite ainsi obtenue représente le chemin parcouru, par un point figurant la composition globale du mélange, vers le sommet H^2O , quand à du bisulfate on ajoute de l'eau pure, et en sens inverse quand on concentre ce même mélange.

Or cette droite coupe la vallée HRC à la température de 30° . Donc au-dessus de 30° , le bisulfate peut se dissoudre dans l'eau et recristalliser sans altération. Au-dessous de cette même température, il est décomposé en $[3 SO^4(NH^1)^2, SO^4H^2]$.

Nous avons vérifié ces propriétés du bisulfate par plusieurs expériences.

Nous avons tout d'abord préparé du bisulfate pur de la façon suivante: nous dissolvons à l'ébullition dans une quantité d'eau suffisante, 264 gr. de sulfate neutre et 206 gr. d'acide sulfurique concentré pur. On laisse refroidir jusque vers 30° et on essore rapidement. Le sel essoré, séché sur vide sulfurique répondait à la composition suivante: $SO^4H^2 \% = 42,22$, $SO^4(NH^1)^2 \% = 57,73$, la composition théorique étant: $SO^4H^2 \% = 42,60$, $SO^4(NH^1)^2 \% = 57,40$.

Pendant l'essorage, la température étant descendue au-dessous de 30° , le sel obtenu renfermait un peu de $[3 SO^4(NH^1)^2, SO^4H^2]$.

Dans une première expérience, nous avons pris 200 gr. de ce bisulfate, que nous avons entièrement dissous dans de l'eau. Cette solution a été ensuite évaporée vers

40° jusqu'à dépôt d'une quantité suffisante de cristaux. Ces cristaux essorés, séchés, répondaient à la composition suivante: SO^4H^2 % = 42,52, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 57,33. Ils étaient donc constitués par du bisulfate pur.

Dans une deuxième expérience, nous avons pris 200 gr. de bisulfate, auxquels nous avons ajouté 50 cm³ d'eau à 0°. Le mélange maintenu à 0°, était agité énergiquement pendant 30 minutes environ, essoré et les cristaux obtenus séchés sous vide et analysés.

Ils avaient la composition suivante : SO^4H^2 % = 36,32, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 63,65. Le bisulfate a donc été partiellement décomposé par l'eau à 0°.

Ces deux expériences confirment les prévisions résultant de l'examen du diagramme d'ensemble.

D'après PASCAL et ERO (16) le bisulfate de sodium ne peut pas recristalliser de ses solutions aqueuses sans altération. A la température ordinaire, ses solutions décomposent $[3 \text{SO}^4\text{Na}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. En dessous de + 4° elles donnent $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10 \text{H}^2\text{O}$.

Le ternaire $\text{SO}^4\text{K}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ déterminé par BABAEVA (8) montre que le bisulfate de potassium est décomposé par l'eau à 60° et en-dessous en $[3 \text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$. Au-dessus de 60°, il peut recristalliser de ses solutions aqueuses sans décomposition.

Le bisulfate de potassium se comporte donc comme le bisulfate d'ammonium. Seule la température au-dessus de laquelle il peut recristalliser sans altération est différente: 60° pour le bisulfate de potassium, 30° pour celui d'ammonium.

3° Préparation de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^1)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ pur

H.B. DUNNICLIFF (18) en traitant par l'alcool absolu les bisulfates de potassium, sodium et ammonium, a observé pour les deux derniers une transformation en $[3 \text{SO}^4\text{M}^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ où M est égal à Na ou NH^4 . Il a tiré de ce fait expérimental une préparation de $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^1)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nous avons essayé de préparer ce sel, par le procédé donné par cet auteur, procédé d'ailleurs long et incommode.

DUNNICLIFF prépare d'abord du bisulfate d'ammonium pur en dissolvant dans l'eau des quantités équimoléculaires de sulfate neutre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et d'acide sulfurique pur. Il évapore au B.M. jusqu'à séparation de cristaux. Ces cristaux essorés, séchés sur papier filtre puis sur plaque poreuse, sont ensuite extraits à l'éther absolu dans un appareil Soxhlet. L'éther a la propriété d'enlever l'acide sulfurique en excès sans toucher au bisulfate.

L'extraction est poursuivie jusqu'à ce que l'éther soit neutre.

Le bisulfate pur obtenu est placé dans un flacon avec son poids d'alcool absolu et le mélange est agité vigoureusement pendant au moins 11 heures.

Le produit filtré rapidement est de nouveau extrait à l'éther dans un Soxhlet. Finalement le sel obtenu séché renferme 19,73 % d'acide sulfurique au lieu de 19,83 nombre théorique pour $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Le sel que nous avons préparé par cette méthode renfermait 20,19 % d'acide sulfurique.

En nous basant sur le diagramme que nous avons déterminé, nous proposons une méthode de préparation de $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ beaucoup plus simple que celle de DUNNICLIFF et donnant un sel au moins aussi pur.

Sur le diagramme d'ensemble (fig. 15) joignons le point représentatif de $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ au sommet H^2O . La droite obtenue rencontrerait la vallée GB un peu au delà de B. La température correspondante au point de rencontre étant aux environs de 0° . Donc $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ qui au-dessous de 0° est décomposé par l'eau en $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et SO^4H^2 , peut se dissoudre et recristalliser sans altération de ses solutions aqueuses à 0° et en dessous.

Cette remarque nous permettra de purifier le sel brut obtenu renfermant un excès d'acide sulfurique, en le lavant avec de l'eau à 0° sans crainte de le décomposer.

Pour préparer $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ pur, on prend: $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 = 875 \text{ gr.}$, SO^4H^2 concentré = 175 cm^3 , $\text{H}^2\text{O} = 325 \text{ cm}^3$. On chauffe le tout à l'ébullition jusqu'à dissolution complète du sulfate. S'il ne se dissout pas entièrement, on ajoute de l'eau par petites portions jusqu'à obtention d'une solution homogène. Cette solution agitée fortement est refroidie à 0° . L'agitation a pour but de préparer des cristaux fins plus faciles à purifier.

Quand la température de 0° est atteinte, on jette le tout sur une essoreuse refroidie également à 0° et on lave rapidement par de l'eau glacée de la manière suivante:

Quand les eaux-mères ont été chassées, on coupe le

vide et on verse sur la masse cristalline contenue dans l'essoreuse, de l'eau à 0° jusqu'à ce que cette masse en soit bien imbibée. On attend 10 à 15 secondes et on rétablit le vide jusqu'à ce que l'eau ajoutée soit chassée. On recommence cette opération 6 à 7 fois. Le produit obtenu est ensuite séché sous vide sulfurique.

La composition du sel brut séché avant lavage était : SO^4H^2 % = 20,75; $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 78,83. Théorique pour $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$: SO^4H^2 % = 19,83; $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 80,17.

Après lavage, nous avons trouvé pour le sel sec : SO^4H^2 % 19,71; $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 80,10 soit presque la composition théorique. Afin de vérifier la pureté de ce sel, nous l'avons lavé une deuxième fois avec de l'eau à 0° suivant la technique précédente.

Après cette deuxième purification il renfermait : SO^4H^2 % = 19,73; $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ % = 79,93. Aux erreurs d'expérience près, la composition est identique à celle obtenue après le premier lavage.

La concordance entre les deux compositions obtenues après un ou deux lavages à l'eau glacée et la faible différence (imputable aux erreurs d'expérience) entre les chiffres trouvés et les chiffres théoriques, confirment ce que nous avons déduit de l'examen du diagramme d'ensemble :

A 0° le sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ n'est pas décomposé par l'eau pure.

On voit que la méthode de préparation que nous donnons est beaucoup plus simple que celle de DUNNICLIFF. Une seule précaution est à prendre; la température doit pendant tout le cours des essorages, lavages, etc., être maintenue aussi près que possible de 0°.

Nous avons placé dans un cristallisoir non couvert 20 gr. 4935 de $[3 \text{ SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ pur. Voici les variations de poids en 7 jours (tableau X)

TABLEAU X

Temps	Poids	
0	20,4935	L'augmentation de poids pendant les quatrième et cinquième jours coïncidait avec un état hygrométrique de l'air élevé.
2 jours	20,4930	
4	20,5220	
5	20,5500	Le septième jour, le sel était revenu à son poids primitif.
7	20,4930	

Donc dans les conditions normales, le sel pur n'est pas hygroscopique, ce qui permet de le conserver et de le manipuler sans précautions spéciales.

Mis dans l'eau à la température ordinaire, il est décomposé en sulfate neutre et acide sulfurique, ce qui permet de l'utiliser commodément pour vérifier ou établir une liqueur de soude exacte.

Etant donné son haut poids moléculaire (494,54), les erreurs de pesées sont pratiquement nulles. Il peut même servir à la préparation directe d'une liqueur acide exacte, sauf le cas où la présence du sulfate d'ammonium serait un inconvénient.

CONCLUSIONS

En résumé, nous avons étudié le système ternaire: $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 - \text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ entre 10° et 90° . Cette étude nous a permis de retrouver tous les sels acides décrits jusqu'ici: $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$; $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$; $[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, 3 \text{SO}^4\text{H}^2]$ et de délimiter leur domaine de stabilité. Nous avons de plus mis en évidence l'existence d'un nouveau sel $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et d'une zone de cristaux mixtes entre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ et l'un des sels acides $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ ou $[4 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$.

Nos essais poursuivis en vue de la recherche de deux formes allotropiques du sel $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ ont échoué.

Les diverses méthodes utilisées (analyse thermique, examen cristallographique, rayons X) n'ont donné aucun résultat positif.

De l'ensemble du diagramme, nous avons déduit les faits suivants:

a) Pour la récupération du sulfate d'ammonium dans les cokeries, nous donnons la teneur maximum en SO^4H^2 de la solution saturée, permettant le dépôt de sulfate neutre $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$. Cette teneur varie avec la température. A 75° , température à laquelle on opère généralement, elle est de 18 %.

b) Le bisulfate d'ammonium pur ne se dissout et ne

recristallise sans altération de ses solutions aqueuses qu'au dessus de 30°. En-dessous de cette température, il est décomposé en $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$ et SO^4H^2 .

c) Nous proposons une méthode de préparation simple du sel pur $[3 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^4\text{H}^2]$; non hygroscopique, pouvant servir commodément à la vérification de liqueurs titrées alcalines, à la préparation, par pesée directe de liqueurs exactes acides, dans tous les cas où la présence du sulfate d'ammonium n'est pas un inconvénient.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) *Zeit. Physik. Chem.*, **73** (1910), p. 284.
 - (2) *Zeit. Anorg. Chem.*, **80** (1913), p. 235.
 - (3) *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), p. 2131.
 - (4) *Zeit. für Angew. Chem.*, **33** (1920), p. 278.
 - (5) *Am. J. of. Sc.*, **26** (1898), p. 691.
 - (6) *Zeit. Physik. Chem.*, **11** (1893), p. 81.
 - (7) *Tome I du traité de Chimie minérale de P. Pascal*,
page 40.
 - (8) *Travaux de l'Institut des Produits chimiques purs*
(Moscou), **11** (1931), p. 114.
 - (9) *Bull. Soc. Chim.*, **41** (1927), p. 957.
 - (10) *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), p. 1423.
 - (11) *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), p. 4202.
 - (12) *J. Chem. Soc.* (1933), p. 151.
 - (13) *Ann. des mines*, **12** (1857), p. 39.
 - (14) *L'industria chimica*, **4** (1929), p. 199.
 - (15) *Pogg. Ann.*, **18** (1830), p. 154.
 - (16) *Bull. Soc. Chim.*, **25** (1919), p. 35.
 - (17) *Z. Anorg. Chem.*, **157** (1926), p. 290.
 - (18) *J. Chem. Soc.*, **123** (1923), p. 476.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER	
Appareillage et méthodes employées	11
1° Thermostats et appareils de prélèvement	11
2° Marche d'une opération	18
3° Détermination de la composition de la phase solide	18
4° Analyse thermique	21
5° Dosages	24
CHAPITRE II	
Isotherme de 10°	29
CHAPITRE III	
Isotherme de 30°	37
CHAPITRE IV	
Isotherme de 50°	43
CHAPITRE V	
Isotherme de 70°	47
CHAPITRE VI	
Isotherme de 90°	51
CHAPITRE VII	
Ensemble du diagramme	55
1° Analyse thermique	58
2° Examen des cristaux	58
	6

CHAPITRE VIII

Comparaison avec les systèmes $\text{SO}^+\text{K}^2(\text{Na}^2) - \text{SO}^+\text{H}^2 -$ H^2O	63
1° Système $\text{SO}^+\text{K}^2 - \text{SO}^+\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$	63
2° Système $\text{SO}^+\text{Na}^2 - \text{SO}^+\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$	64

CHAPITRE IX

Applications du diagramme	67
1° Récupération du sulfate d'ammonium dans les cokeries	67
2° Solubilité du bisulfate d'ammonium dans l'eau..	69
3° Préparation de $[3 \text{SO}^+(\text{NH}^4)^2, \text{SO}^+\text{H}^2]$ pur	72
CONCLUSIONS	77
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	79

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ACTIVITÉ OPTIQUE DES DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLE

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 26 septembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 3 octobre 1934.

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,*

L. BRUNTZ.

